



Université Claude Bernard



DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **17 juillet 2018**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **DE SOUSA DUARTE Marisa**

Titre de la thèse : « Mesure au cœur d'un réacteur de profils spatiaux et temporels sur les phases liquide et solide par analyses spectroscopiques ».



Résumé

Cette thèse s'inscrit dans le domaine de la catalyse hétérogène qui joue un rôle très important dans les procédés de raffinage et de pétrochimie. Une de ces applications concerne l'élimination des impuretés contenues dans le pétrole. Les politiques environnementales sont de plus en plus strictes en ce qui concerne la qualité des carburants commerciaux, notamment en terme de leur teneur en soufre qui, après combustion, forme du SO₂, précurseur des pluies acides. L'hydrodésulfuration (HDS) des carburants est un procédé indispensable pour respecter les normes environnementales.

Les catalyseurs d'HDS sont des sulfures de molybdène supportés sur alumine et généralement promus par du nickel ou du cobalt. Ces catalyseurs sont fournis aux raffineurs sous leur forme oxyde, inactive, et nécessitent d'être activés, en présence de soufre pour former la phase sulfure seule active pour l'élimination du soufre. Industriellement, la sulfuration des catalyseurs Co(Ni)Mo est réalisée à des températures supérieures à 300 °C et des pressions allant jusqu'à 150 bars en présence d'hydrogène en excès et de composés soufrés provenant soit de composés sulfurés organiques (typiquement DMDS), soit charges pétrolières soufrées.

A ce jour, la plupart des connaissances acquises sur la phase active des catalyseurs d'HDS ont été obtenues en effectuant des mesures dites *ex-situ*. Autrement dit, des mesures réalisées dans des conditions de température et pression et dans un environnement chimique très différents de ceux présents dans un réacteur industriel d'HDS.

La caractérisation des catalyseurs en temps réel dans des conditions de sulfuration et de réaction d'HDS permettrait une meilleure compréhension sur la formation et évolution de la phase sulfure active des catalyseurs. Ces méthodes rapportées dans la littérature sous le nom de « caractérisation *operando* », couplent le suivi du solide avec des mesures d'activité et sélectivité.

Cependant, les rares études *operando* sur la sulfuration des catalyseurs et la réaction d'HDS, ont été réalisées soit en phase gazeuse (suivi de sulfuration), soit sur des molécules modèles. Il s'avère que ces conditions ne

sont pas suffisamment représentatives des procédures industrielles en phase gaz-liquide sur des charges pétrolières beaucoup plus complexes (et réfractaires). Aucune étude rapportant le suivi du solide pendant une sulfuration en phase gaz/liquide sur charge gazole est référencée dans la littérature.

D'autre part, les mécanismes réactionnels sont étudiés au moyen de **caractérisations de la phase liquide** effectuées uniquement en début et en fin de réacteur, sans accès à des profils sur la longueur du réacteur. Il serait bien sûr possible de réaliser quelques acquisitions à des points intermédiaires en opérant des tests identiques sur des réacteurs de différentes longueurs, ou en réalisant quelques prélèvements intermédiaires souvent limités en nombre et perturbateurs de l'écoulement. Néanmoins, ces approches sont très coûteuses et donc peu mises en œuvre.

Cette thèse porte sur le développement d'un outil qui permet d'accéder en continu et en un seul essai à des profils spatiaux et temporels sur les phases liquide et solide au sein d'un réacteur en opérant sur des conditions industrielles d'HDS (350 °C, 30 bar, gazole dopée ou pas avec du DMDS). L'objectif est de fournir, pour la première fois des informations sur les phases solide et liquide, que ni les caractérisations *in-situ*, ni les caractérisations *operando* réalisées dans des atmosphères chimiques différentes ne permettent d'obtenir.

Après une étude bibliographique, la spectroscopie Raman s'est révélée la plus appropriée pour suivre spatialement et temporellement les phases liquide et solide dans les conditions d'HDS. La spectroscopie Raman est utilisée de manière courante *ex situ* pour la caractérisation de la phase active ou du coke. En plus, elle ne perturbe pas les écoulements dans le réacteur car ce sont des analyses réalisées à distance sans modification des conditions opératoires du test.

Le travail mené lors de cette thèse s'est divisé donc en deux grands axes de travail : un axe de développement et un axe d'application.

Dans **l'axe de développement**, nous avons conçu et mis au point un réacteur cylindrique à lit fixe capable d'opérer la réaction d'HDS à forte conversion (30 bar, 350 °C) sur du catalyseur mis en forme (extrudés trilobes de 1.6 mm de diamètre). Le réacteur ainsi que le système de chauffage par effet joule ont été conçus, en respectant des contraintes de poids et taille liés à l'appareil Raman utilisé. Parallèlement, une méthode innovante de focalisation du laser Raman au travers de la surface cylindrique du réacteur a été développée, de façon à pouvoir choisir très précisément la cible à analyser (le solide ou le liquide). Le côté innovant vient du fait que le laser Raman est déformé en traversant une surface courbe. Ce phénomène de déformation *a priori* préjudiciable est exploité pour déterminer où focaliser.

L'axe d'application de ce travail a été consacrée à l'acquisition de profils temporels et spatiaux *in situ* lors du processus d'activation des catalyseurs de différentes formulations (calciné et additivé) en fonction de la charge de sulfuration, ainsi que lors du processus d'HDS. Pour la première fois dans la littérature, des observations prometteuses ont été réalisées sur l'évolution temporelle de la phase oxyde des catalyseurs, de la phase active (MoS₂) et du coke dans des conditions réelles d'HDS. On a observé une évolution cinétique de première ordre de la phase active à partir d'environ 300 °C, ainsi que l'apparition de coke à la même température. La vitesse de sulfidation apparaît comme dépendant de la nature de la charge de sulfuration, mais pas de nature du catalyseur. En revanche, les résultats spatiaux dépendent beaucoup de l'emplacement à l'intérieur du réacteur. Des sources

de variabilité spatiale (physiques ou optiques) ne permettent pas la comparaison directe de différentes expériences.

Concernant la phase liquide, une approche multivariée utilisant les outils chimiométriques, a été appliquée afin de relier l'émission de fluorescence intrinsèque à de nombreux diesels à certaines de leurs propriétés (teneur en soufre et en aromatiques, densité...). Même les modèles qui ont été développés à partir de spectres acquis à température ambiante et à pression atmosphérique présentent de performances satisfaisantes encourageant à étendre l'approche aux conditions réactionnelles d'HDS qui reste une perspective de ce travail.

D'autres applications autre que l'hydrodésulfuration des gazoles peuvent être envisagées avec l'outil développé au les hydrogénations sélectives opérées à plus basse température.